

München 1959

**Das Verhalten von sauren Schwefelsäure-Estern
an Ionen-Austauschern**

Rudolf Kohn



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. Springer
2. Prof. Dr. E. Bamann

Tag der mündlichen Prüfung: 29. JUNI 1969

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Meinen lieben Eltern

gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555221_0110

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München in der Zeit von Januar 1955 bis Juli 1958 durchgeführt.

Die Untersuchungen leitete Herr Prof. Dr. Rudolf Springer, von dem ich auch die Anregung zu dieser Arbeit erhielt. An dieser Stelle darf ich ihm meinen besonderen Dank für seine stete Anteilnahme und Förderung, ebenso für seinen Rat bei auftretenden Fragen zum Ausdruck bringen.

Herrn Prof. Dr. Eugen Ba mann, Direktor des Instituts für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München, möchte ich für die wertvollen Anregungen und für die grosszügige sachliche Unterstützung danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Vorbemerkung	1
II. Ergebnisse der Untersuchungen	2
A. Verhalten von niedermolekularen Schwefelsäure-Estern an Ionenaustauschern	2
1. Verhalten an Kationenaustauschern Einfluss der Reaktions-Temperatur, Reaktionszeit, Aus- taucher-Konzentration und Substrat-Konzentration	2
2. Verhalten an Anionenaustauschern	10
B. Verhalten von hochmolekularen Schwefelsäure-Estern an Ionenaustauschern	10
1. Untersuchung eines Polygalakturonsäure-Polyschwefel- säure-Esters	10
2. Untersuchung zweier Polyschwefelsäure-Ester aus Carrageen	11
C. Elektrolytabgabe des Austauschers	13
D. Die Wasserstoffionen-Konzentration im Verlauf der Reaktionen	13
III. Diskussion der Ergebnisse und theoretische Betrachtungen	15
IV. Anordnung der Versuche	20
A. Herstellung und Reinheitsprüfung der nieder- und hochmole- kularen Untersuchungssubstanzen (Ester-Salze)	20
B. Herstellung der Lösungen der Estersäuren aus den Estersalzen durch Ionenaustausch	24
C. Anordnung der Versuche nach der "batch"-Methode	24
D. Beschreibung und Vorbehandlung der Austauscher	24
E. Nephelometrische und massanalytische Bestimmung des ab- gespaltenen Sulfats	25
F. Messung der Wasserstoffionen-Konzentration	26
V. Literatur-Zusammenstellung	I

I. Vorbemerkung

Ionenaustauscher in Anwendung und Wirkung

Organische Ionenaustauscher finden in zunehmendem Umfang bei einer Vielzahl von chemischen Verfahren in Laboratorium und Technik Anwendung. Im Vordergrund stehen hier die Eigenschaften dieser Austauscher, 1. eine Ionenart reversibel und stöchiometrisch gegen eine andere auszutauschen, 2. als Adsorbentien und 3. als Katalysatoren zu wirken.

Im Rahmen vorliegender Arbeit interessiert in erster Linie der Einsatz der Ionenaustauscher als Katalysatoren. Ionenaustauscher-Harze, mit H^+ - und OH^- -Ionen, seltener mit CN^- -Ionen beladen, vermögen folgende Reaktionen zu katalysieren (15):

- | | |
|------------------------|------------------------|
| 1. Hydrolysen | 6. Alkoholysen |
| 2. Verseifungen | 7. Wasseranlagerungen |
| 3. Kondensationen | 8. Wasserabspaltungen |
| 4. Additionsreaktionen | 9. HCl -Abspaltungen |
| 5. Umesterungen | 10. Umlagerungen |
| 11. Hofmannscher Abbau | |

Zahlreiche Untersuchungsergebnisse obengenannter Gebiete vermitteln Spezialwerke und zusammenfassende Publikationen (1, 4, 5, 6, 8, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 36, 39, 41).

Ionenaustauscher sind nach G. Dickel und Mitarbeiter (9) und B. Runge (34) polyvalente, unlösliche Festsäuren bzw. Festbasen, die wie freie Säuren und Basen zu reagieren vermögen. Während nach R. Griessbach (10) die Ionenaustauscher-Katalyse als heterogene Katalyse zu betrachten ist, wobei Austauscher und Substratlösung ein Zweiphasensystem darstellen, berücksichtigt F. Helfferich (15), dass der Austauscher ein von zahlreichen Poren, Kanälen und Intermicellarräumen durchsetztes Gebilde ist, in dem katalytische Reaktionen im homogenen System ablaufen.

Im folgenden werden Ergebnisse von Untersuchungen mitgeteilt, bei denen das Verhalten von nieder- und hochmolekularen sauren Schwefelsäure-Estern an Kationen- und Anionenaustauschern beobachtet wird. Der Ablauf der Reaktionen wird diskutiert.

II. Ergebnisse der Untersuchungen

Unter geeigneten Bedingungen haben Ionenaustauscher die Fähigkeit, die Hydrolyse von sauren Schwefelsäure-Estern zu katalysieren. Der Grad der Spaltung ist weitgehend von der chemischen Konstitution der Ester, der Art des Austauschers, der Reaktions-Temperatur, der Reaktions-Zeit und der Austauscher- sowie der Substrat-Konzentration abhängig.

A. Verhalten von niedermolekularen Schwefelsäure-Estern an Ionenaustauschern

1. Verhalten an Kationenaustauschern

Wässrige Lösungen saurer Monoschwefelsäure-Ester normaler aliphatischer Alkohole ($R\text{-OSO}_3H$) erleiden beim Passieren einer mit H^+ -Ionen beladenen Kationenaustauscher-Säule (Amberlite IR-120) *) bei $20^\circ C$ keine Spaltung. Auch bei Einwirkung des Austauschers nach der "batch"-Methode (24) treten bei dieser Temperatur innerhalb von 10 Stunden keine feststellbaren Veränderungen auf.

Erst bei $60^\circ C$ finden im gleichen Zeitraum Esterspaltungen statt. Beim Methyl-Ester z. B. steigt die Menge des aus einer 0.01molaren Lösung abgespaltenen Sulfats von 0.6 mg (entsprechend 0.6%) bei $60^\circ C$ auf 25.7 mg (entsprechend 26.8%) bei $100^\circ C$. Homologe Ester zeigen grundsätzlich ein gleiches Verhalten, jedoch ist die Menge des in Freiheit gesetzten Sulfats unterschiedlich. Ausgehend vom Methyl-Ester nimmt sie unter gleichen Reaktions-Bedingungen mit steigender Anzahl der Kohlenstoff-Atome zum n-Amyl-Ester hin ab, um vom n-Hexyl-Ester zum n-Lauryl-Ester wieder anzusteigen (Tab. 1).

Diese Ester-Spaltung kann sowohl durch eine echte katalytische Wirkung des Austauschers hervorgerufen sein, als auch durch eine Eigenhydrolyse der Ester.

Sämtliche untersuchten nieder- und hochmolekularen Schwefelsäure-Ester weisen in wässrigen Lösungen eine Eigenhydrolyse auf. Diese ist ebenfalls von Reaktions-Temperatur (Tab. 1), Reaktionszeit (Tab. 2) und Substrat-Konzentration (Tab. 4) abhängig, in besonderem Masse aber von der chemischen Konstitution der Ester.

Auch bei der Eigenhydrolyse weist der n-Amyl-Ester ein Spaltungsminimum auf. Während bei den Estern von 1 bis 5 C-Atomen die durch den Austauscher

*) Amberlite IR-120 in der H^+ -Form spaltet, wie in Abschnitt II C noch dargelegt wird, Sulfat-Ionen ab. Bei den hier mitgeteilten Werten hat dieser Sulfat-Anteil bereits Berücksichtigung gefunden.

verursachte Hydrolyse - vom Methyl- zum n-Amyl-Ester sich verringernd - über der Eigenhydrolyse liegt, ist bei den Estern mit 6 und mehr C-Atomen die Eigenhydrolyse stärker als die Hydrolyse bei Anwesenheit des Kationen-Austauschers (Tab. 1 und Abb. 1).

Tabelle 1

Sulfat-Abspaltung in Abhängigkeit von der Reaktions-Temperatur
Eigenhydrolyse und Hydrolyse in Anwesenheit von Amberlite IR-120
(H⁺-Form)

(100 ml Ansatz enthalten: 96.07 mg SO₄ in 0.01 mol. Ester-Lösung, 15 ml Austauscher Nassschütt-Volumen; Reaktions-Dauer: 10 Stunden)

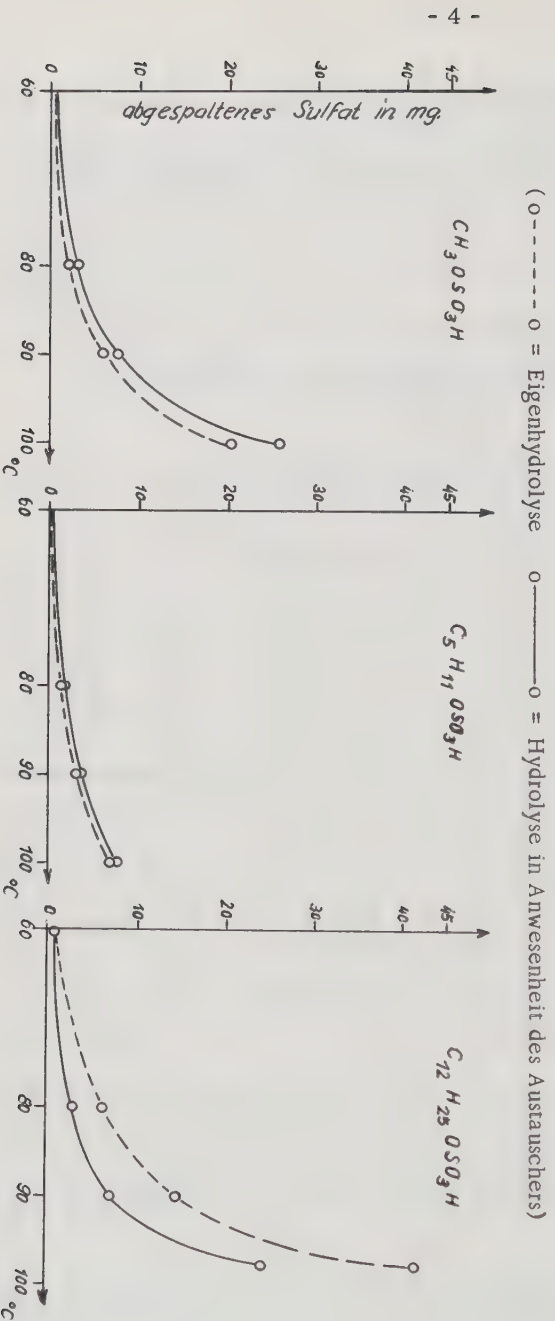
(A = Eigenhydrolyse / B = Hydrolyse in Anwesenheit des Austauschers)

Anzahl der C-Atome	Abspaltung von Sulfat: mg							
	60°C		80°C		90°C		100°C	
	A	B	A	B	A	B	A	B
1	0.6	0.6	2.1	3.0	5.6	7.6	20.2	25.7
2	0.5	0.4	1.6	2.0	4.0	5.0	13.3	15.4
3	0.4	0.4	1.5	1.6	3.3	3.8	9.2	10.2
4	0.2	0.3	1.4	1.5	3.1	3.4	7.6	8.4
5	0.2	0.2	1.2	1.4	2.9	3.2	6.7	7.5
6	0.2	0.2	1.4	1.5	3.4	3.5	8.0	8.2
7	0.2	0.2	1.5	1.7	4.3	4.1	11.3	10.5
8	0.3	0.3	2.1	1.8	5.0	4.7	16.4	12.8
9	0.3	0.4	2.8	2.0	6.5	5.1	23.0	16.6
10	0.5	0.5	3.5	2.6	9.0	6.7	30.9	20.2
12	0.6	0.7	6.2	2.9	14.5	7.1	41.4	24.3

Abbildung 1

Eigenhydrolyse und Abspaltung von Sulfat durch Amberlite IR-120 (H⁺-Form)
in Abhängigkeit von der Reaktions-Temperatur

(100 ml Ansatz enthalten: 96,07 mg SO₄ in 0,01 mol. Ester-Lösung,
 15 ml Austauscher Nassschütt-Volumen; Reaktions-Dauer: 10 Stunden)



Eigenhydrolyse und Hydrolyse in Anwesenheit des Austauschers (Tab. 2) sind stark von der Reaktions-Zeit abhängig. Bei gleichbleibender Substrat- und Austauscher-Konzentration (100 ml 0.01 mol. Lösungen und 15 ml Austauscher) bewirkt ein längeres Verbleiben der Substrate am Austauscher eine zunehmende Hydrolyse der Ester. Die Reaktionen kommen sehr langsam in Gang, erfahren dann aber eine zunehmende Reaktions-Geschwindigkeit.

Die niedrigste Spaltung erfährt auch hier der n-Amyl-Ester ($C_5H_{11}OSO_3H$), von dem erstmals nach 4 Stunden geringe Mengen von Sulfat abgespalten werden, während beim Methyl-Ester nach 45 Minuten und beim n-Lauryl-Ester nach 30 Minuten bereits freies Sulfat nachweisbar ist. *) (Tab. 2)

Während bei Temperatur-Erhöhung und Verlängerung der Reaktions-Zeit eine steigende Sulfat-Abspaltung beobachtet wird, bewirkt eine Erhöhung der Austauscher-Konzentration bei den Estern vom Methyl- bis n-Hexyl-Alkohol eine Reaktions-Beschleunigung, bei den Estern vom n-Heptyl- bis n-Lauryl-Alkohol dagegen eine Hemmung der Reaktionen. (Tab. 3)

Die Hydrolyse der Schwefelsäure-Ester durch den Kationen-Austauscher Amberlite IR-120 (H⁺-Form) ist nicht von der Menge des zugesetzten Austauschers (in Äquivalenten) abhängig, wie dies F. Helfferich (15) allgemein für den Ablauf von Reaktionen anführt, die durch Ionenaustauscher katalysiert werden.

Die Substrat-Konzentration ist bei Ester-Hydrolysen durch Ionenaustauscher von bedeutendem Einfluss auf die Reaktions-Geschwindigkeit (10, 15). Auch für die Schwefelsäure-Ester ist diese Aussage gültig.

Die Steigerung der Substrat-Konzentration führt zu einem erhöhten Stoffumsatz in der Zeiteinheit. Diese Beobachtung gilt sowohl für die durch Ionenaustauscher beschleunigte Hydrolyse als auch für die Eigenhydrolyse der untersuchten sauren Monoschwefelsäure-Ester (Tab. 4). Auch hier ist wieder die stark ausgeprägte Abhängigkeit von den Bindungskräften und der chemischen Konstitution zu beobachten, besonders im Bereich 0.01 mol. Lösungen, die bei den vorstehend beschriebenen Untersuchungen an niedermolekularen Schwefelsäure-Estern zur Anwendung kommen. (Tab. 4 und Abb. 2)

*) Untersucht sind die Ester vom Methyl-Alkohol bis zum n-Lauryl-Alkohol. In den Tabellen und der Abbildung sind nur die charakteristischen Ergebnisse, die beim Methyl-, n-Amyl- und n-Lauryl-Ester ermittelt werden, aufgeführt.

Tabelle 3

Sulfat-Abspaltung in Abhängigkeit von der Konzentration an Amberlite IR-120
(H⁺-Form)

(100 ml Ansatz enthalten: 96.07 mg SO₄ in 0.01mol. Ester-Lösung;
1-100 ml Austauscher Nassschütt-Volumen; Reaktions-Temperatur: 100°C;
Reaktions-Dauer: 10 Stunden)

Anzahl der C-Atome	Abspaltung von Sulfat; mg									
	Austauscher-Konzentration in ml:									
	0	1	5	10	15	20	25	50	75	100
1	20.2	21.2	23.1	24.9	25.7	26.6	27.0	28.9	29.6	30.2
2	13.3	13.7	14.6	15.0	15.4	15.6	16.1	16.6	17.0	17.2
3	9.2	9.5	9.8	10.1	10.2	10.4	10.7	11.1	11.2	11.4
4	7.6	7.8	8.0	8.1	8.4	8.5	8.6	8.8	9.1	9.2
5	6.7	7.0	7.2	7.3	7.5	7.6	7.8	7.8	8.0	8.2
6	8.0	8.1	8.2	8.2	8.2	8.3	8.3	8.4	8.4	8.4
7	11.3	10.9	10.8	10.6	10.5	10.4	10.3	10.2	10.2	10.1
8	16.4	15.1	14.2	13.5	12.8	12.6	11.8	11.1	10.6	10.4
9	23.0	20.6	18.9	17.4	16.6	16.2	15.4	14.5	14.0	13.6
10	30.9	26.2	23.1	21.6	20.2	19.2	18.8	17.3	16.5	16.1
12	41.4	34.3	27.8	25.7	24.3	23.5	23.0	21.4	21.2	20.9

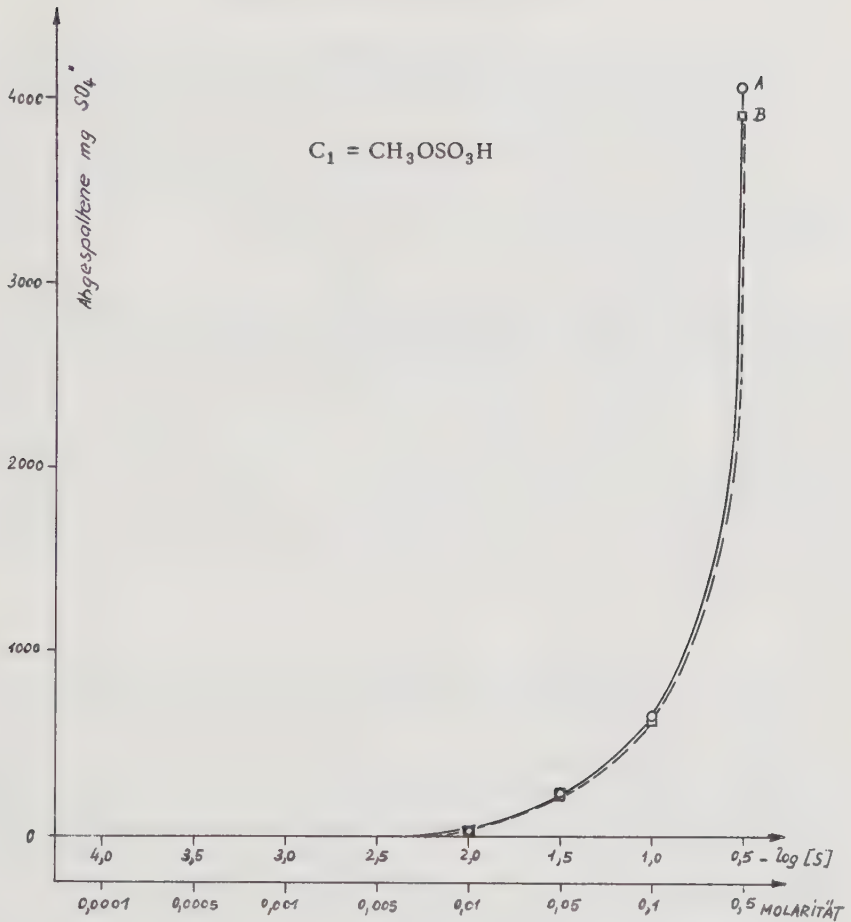


Abbildung 2

Sulfat-Abspaltung in Abhängigkeit von der Substrat-Konzentration

Eigenhydrolyse und Hydrolyse in Anwesenheit von Amberlite IR-120
(H⁺-Form)

(○—○ = Eigenhydrolyse □---□ = Hydrolyse in Anwesenheit des Austauschers)

2. Verhalten an Anionenaustauschern

Der Ablauf von Ester-Verseifungen an Anionenaustauschern erfolgt unter grundsätzlich anderen Voraussetzungen als der an Kationenaustauschern. Während ein mit H^+ -Ionen beladenes Austauscher-Harz mit einem sauren Schwefelsäure-Ester keinerlei Ionenaustausch-Reaktionen einzugehen vermag, bei katalytischen Versuchen also eine feste Austauscher-Phase und eine flüssige Substrat-Phase (= Ester-Lösung) vorliegt, bildet der Anionenaustauscher mit niedermolekularen sauren Schwefelsäure-Estern eine Verbindung ((Aust.) -OSO₂OR).

Der Anionenaustauscher hat nicht die Fähigkeit, auf Grund seiner im Überschuss vorhandenen Hydroxyl-Gruppen die Austauscher-Ester-Verbindung in feststellbaren Mengen in (Aust.) -OSO₂OH und ROH zu zerlegen. Auch Änderung der Versuchs-Bedingungen - Reaktions-Temperatur, Reaktions-Zeit, Austauscher- und Substrat-Konzentration - führen zu keinen anderen Resultaten. Wegen der Temperatur-Empfindlichkeit dieses Austauschers (Dowex 2, OH⁻-Form) kann die Reaktions-Temperatur von 50°C nicht überschritten werden (10, 40). Es ist jedoch durchaus denkbar, dass bei Temperaturen über 50°C noch Spaltungseffekte zu beobachten sind, sobald Anionenaustausch-Harze mit einer höheren Temperatur-Beständigkeit zur Verfügung stehen.

B. Verhalten von hochmolekularen Schwefelsäure-Estern an Ionenaustauschern

Auch die sauren Kohlenhydrat-Polyschwefelsäure-Ester erleiden eine Eigenhydrolyse. Bei gleichzeitiger Anwesenheit eines mit H^+ -Ionen beladenen Kationenaustauschers wird die Esterhydrolyse in Abhängigkeit von der chemischen Konstitution und im Vergleich zur Eigenhydrolyse beim Polygalakturon-Polyschwefelsäure-Ester gehemmt, bei den Carrageen-Estern dagegen beschleunigt.

1. Untersuchung eines Polygalakturonsäure-Polyschwefelsäure-Esters

Unter dem Warenzeichen "Thrombo-Stop" *) befindet sich das Natrium-Salz eines Polygalakturonsäure-Polyschwefelsäure-Esters als Antithromboticum im Handel (37, 38).

Die Eigenspaltung dieses Esters ist grösser als die hydrolytische Spaltung bei Anwesenheit eines Kationenaustauschers in der H^+ -Form. Diese Erscheinung ist unabhängig von der Reaktions-Temperatur und der Reaktionszeit (Tabelle 5).

*) An dieser Stelle sei der Firma Turon, Gesellschaft für Pharmazeutische Präparate m. b. H., Frankfurt a. M., für die Überlassung einer Probe des Präparates "Thrombo-Stop" bestens gedankt.

Tabelle 5

Eigenhydrolyse eines sauren Polygalakturonsäure-Polyschwefelsäure-Esters
und Hydrolyse in Anwesenheit von Amberlite IR-120 (H⁺-Form)

(100 ml Ansatz enthalten: 96.07 mg SO₄ in 0.01 mol. Ester-Lösung;
15 ml Austauscher Nassschütt-Volumen).

Reaktions- Temperatur °C	Eigenhydrolyse des Esters		Hydrolyse in Anwesenheit von Amberlite IR-120	
	2 Stdn.	10 Stdn.	2 Stdn.	10 Stdn.
20	1.9	3.4	0	0.3
50	4.9	9.3	2.1	4.7
100	72.8	91.0	41.0	59.8

(Angaben in mg)

2. Untersuchung zweier Polysaccharid-Polyschwefelsäure-Ester aus Carrageen

Durch Kalt- und Heiss-Extraktion lassen sich aus der Rotalge Carrageen zwei in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung unterschiedliche Schwefelsäure-Ester isolieren. Das Kalt-Extraktions-Verfahren liefert überwiegend Ester mit unverzweigten Ketten, das Heiss-Extraktions-Verfahren solche mit verzweigten.

Diese "Carrageenine", im folgenden als Kalt-Carrageenin (SO₄ : 28.48%) und Heiss-Carrageenin (SO₄ : 23.37%) bezeichnet, bilden derart viskose Lösungen, dass sich für vorliegende Untersuchungen keine konzentrierteren Lösungen als 0.001 molare eignen.

Im Bereich 0.001 molarer Lösungen ist die durch den Kationenaustauscher katalysierte Spaltung grösser als die Eigenhydrolyse.

Das unverzweigte, schwefelreichere Kalt-Carrageenin wird leichter hydrolysiert als das verzweigte, schwefelärmere Heiss-Carrageenin (Tabelle 6).

Tabelle 6

Eigenhydrolyse der Kalt- und Heiss-Carrageenine und deren Spaltung
in Anwesenheit von Amberlite IR-120 in H⁺-Form

(100 ml Ansatz enthalten: 9.61 mg SO₄ in 0.001 mol. Ester-Lösung;
15 ml Austauscher Nassschütt-Volumen; Reaktions-Dauer: 10 Stdn.)

Reaktions- Temperatur °C	Abspaltung von Sulfat: mg			
	Kalt-Carrageenin		Heiss-Carrageenin	
	Eigenhydrolyse	Spaltung in Anwesenheit des Austauschers	Eigenhydrolyse	Spaltung in Anwesenheit des Austauschers
60	0	0	0	0
80	0.4	0.7	0	0
90	1.8	2.0	0.3	0.5
100	7.6	9.0	4.9	7.2

Eigenhydrolyse und Spaltung in Anwesenheit des Kationenaustauschers verlaufen auch hier in Abhängigkeit von der Reaktions-Zeit. Erstmals lässt sich nach 2 Stunden freies Sulfat nachweisen. Zu diesem Zeitpunkt beträgt der Anteil des durch Eigenhydrolyse entstandenen freien Sulfats 0.3 mg bei Kalt-Carrageenin und 0.1 mg bei Heiss-Carrageenin. Bei Anwesenheit des Austauschers erhöhen sich diese Werte auf 0.6 mg bzw. 0.2 mg.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen an niedermolekularen Estern mit Kettenlängen von 1 bis 6 C-Atomen wirkt sich auch bei den Carrageeninen eine Erhöhung der Austauscher-Konzentration nicht in dem Umfang aus, wie sie F. Helfferich (15) für andere Ester beschrieben hat.

In Anwesenheit von einem ml Austauscher werden innerhalb 10 Stunden aus einer 0.001 molaren Kalt-Carrageenin-Lösung 9.0 mg Sulfat abgespalten, in Anwesenheit von 100 ml 9.6 mg, beim Heiss-Carrageenin 7.1 mg bzw. 8.1 mg.

Während die untersuchten niedermolekularen Monoschwefelsäure-Ester vom Anionenaustauscher Dowex 2 (OH'-Form) gebunden werden, durchlaufen die hochmolekularen Carrageenine sowohl in der Säure- als auch in der Salzform eine Anionenaustauschersäule ohne Ionenaustausch. Es ist somit eine Trennung von Sulfat-Ionen und niedermolekularen Schwefelsäure-Estern von hochmolekularen Polyschwefelsäure-Estern durchführbar. Ähnliche Ergebnisse erzielten H. Deuel und Mitarbeiter (7) bei der Beobachtung des Verhaltens von Galakturonsäure und Polygalakturonsäure an einem Anionenaustauscher in der OH'-Form.

C. Elektrolyt-Abgabe des Austauschers

Ionenaustauscher neigen dazu, Bestandteile ihres Harzgerüsts bzw. Einschlüsse unter mechanischen und thermischen Einwirkungen abzugeben. Aus dem Kationenaustauscher Amberlite IR-120 (H'-Form) werden unter den hier gewählten Versuchsbedingungen (15 ml Austauscher) bei 20°C, bzw. 40°C, bzw. 60°C, bzw. 80°C, bzw. 90°C bzw. 100°C jeweils 0.3 mg, bzw. 0.5 mg, bzw. 0.7 mg, bzw. 1.0 mg, bzw. 1.4 mg, bzw. 3.5 mg Sulfat in Freiheit gesetzt.

Variiert man die Austauscher-Menge zwischen 1 und 100 ml, so beträgt die Sulfat-Abgabe 1.2 bis 9.8 mg Sulfat.

Bei sämtlichen im Abschnitt II mitgeteilten Werten ist dieser Sulfat-Anteil berücksichtigt.

D. Die Wasserstoffionen-Konzentration im Verlauf der Reaktionen

Eigenhydrolyse und Hydrolyse saurer Schwefelsäure-Ester in Anwesenheit des Kationenaustauschers Amberlite IR-120 (H'-Form) führen in Abhängigkeit von Reaktions-Temperatur, Reaktions-Zeit, Austauscher- und Substrat-Konzentration zu einer Verschiebung der Wasserstoffionen-Konzentration in stärker saure pH-Bereiche. Der Start der Reaktionen erfolgt, hervorgerufen durch die Dissoziation der freien Estersäuren im sauren Milieu. (Tabelle 7)

Tabelle 7

Änderung der Wasserstoffionen-Konzentration

(100 ml Ansatz enthalten: 96.07 mg SO_4 in 0.01 mol. Ester-Lösung;
15 ml Austauscher Nassschütt-Volumen; Reaktions-Dauer: 10 Stdn.;
pH-Wert der Lösungen vor Versuchsbeginn: 2.34)

Anzahl der C-Atome	pH-Werte					
	80°C		90°C		100°C	
	Ester	Ester + Austauscher	Ester	Ester + Austauscher	Ester	Ester + Austauscher
1	2.33	2.32	2.30	2.30	2.18	2.17
5	2.34	2.34	2.33	2.32	2.31	2.30
12	2.30	2.33	2.20	2.30	1.92	2.07

Die Verwendung von Pufferlösungen zum Zwecke der Konstanthaltung der pH-Werte der Reaktions-Ansätze ist nicht möglich, da Pufferlösungen mit dem Austauscher reagieren und dessen katalytische Wirksamkeit zu beeinträchtigen bzw. aufzuheben vermögen.

Der Austauscher Amberlite IR-120 (H^+ -Form) ändert den pH-Wert von Wasser bei 20°C nicht. Bei Temperatur-Steigerung ist jedoch ein Absinken der pH-Werte festzustellen, das auf der in Abschnitt II C erwähnten Abgabe von Schwefelsäure beruht. Der pH-Wert des Systems 100 ml Wasser/15 ml Austauscher fällt von pH 5.20 zu Versuchsbeginn in einem Zeitraum von 10 Stunden bei 20°C, bzw. 40°C, bzw. 60°C, bzw. 80°C, bzw. 90°C, bzw. 100°C auf pH 4.98, bzw. 4.68, bzw. 4.32, bzw. 4.06, bzw. 3.90, bzw. 3.80 ab.

Eine Erhöhung der Austauscher-Konzentration von 1 auf 100 ml hat bei 100°C ein Abfallen der Wasserstoffionen-Konzentration von 4.48 auf 3.22 zur Folge.

Während sich die Reaktionen in Anwesenheit des Kationenaustauschers grundsätzlich im sauren Milieu abspielen, stellen sich in den Reaktions-Gemischen Anionenaustauscher/niedermolekulare saure Schwefelsäure-Ester durch Ionenaustausch pH-Werte von 6.63 bis 6.75 ein, in den Reaktions-Gemischen Anionenaustauscher/Estersalze pH-Werte von 12.07 bis 12.21.

III. Diskussion der Ergebnisse und theoretische Betrachtungen

Die Fähigkeit von Kunstharz-Ionenaustauschern, Ester zu hydrolysieren bzw. zu verseifen, ist in einer Vielzahl von Spezialwerken und Publikationen ausführlich beschrieben worden.

Die Frage, ob derartige Vorgänge an Ionenaustauschern als echte Katalyse bezeichnet werden können, ist für den Anwendungsbereich rein organischer Ester mehrfach bejaht worden. G.G. Thomas und C. W. Davies (39), sowie H. Deuel und Mitarbeiter (8) beschrieben derartige Effekte.

Die hydrolytische Spaltung von sauren Schwefelsäure-Estern in Anwesenheit eines mit H⁺-Ionen beladenen Kationenaustauschers - bisher noch nicht untersucht - halten wir für eine echte Katalyse.

Vorliegende Untersuchungen an sauren Schwefelsäure-Estern ergeben, dass deren unterschiedliche Spaltung in erster Linie auf die chemische Konstitution zurückzuführen ist. Auch Reaktions-Temperatur, Reaktions-Zeit, Austauscher-Konzentration und Substrat-Konzentration, sowie durch letztere bedingt die Konzentration der Wasserstoffionen, üben einen ausschlaggebenden Einfluss aus.

Eine Temperatur-Erhöhung bewirkt auch bei der Hydrolyse von Schwefelsäure-Estern in Anwesenheit von Ionenaustauschern eine wesentliche Steigerung des Stoffumsatzes pro Zeiteinheit. Durch die bei höheren Temperaturen zunehmende Quellung des Harzgerüsts der Austauscher erfolgt eine verstärkte Diffusion der Ester-Moleküle zu den katalytisch wirksamen -SO₃H-Zentren der Ionenaustauscher. R. Griessbach (10) beschreibt diese Erscheinung als gesteigerte Diffusionsfähigkeit durch eine erhöhte Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren des Austauschers. K. Haagen (14) erkannte die durch Temperatur-Erhöhung vergrösserte Austausch-Geschwindigkeit ebenfalls als Funktion verstärkter Diffusion.

Die Schwefelsäure-Ester-Hydrolyse ist in keinem Falle, wie mehrfach für andere Ester behauptet (4, 15), von der Menge des zugesetzten Austauschers in Äquivalenten abhängig. Es konnte im Gegenteil bei den niedermolekularen Estern der Schwefelsäure mit Kettenlängen von 6 bis 12 C-Atomen eine deutliche Hemmung der Spaltung bei Erhöhung der Austauscher-Menge festgestellt werden (Abschnitt II, A, 1).

Die Ionenaustauscher-Katalyse kann mit der Säure-Basen-Katalyse im homogenen System insofern verglichen werden, als auch bei dieser Reaktions-Art keine Protonen verbraucht werden. Die Kapazität des Austauschers ist vor und nach der Reaktion gleich gross. Aus diesem Grund erübrigt sich auch eine Regenerierung des Austauschers nach katalytischen Prozessen. Es ist allerdings nicht zu klären, ob eine allgemeine oder spezielle Säure-Katalyse vorliegt,

da hierzu Pufferlösungen zur Anwendung gelangen müssten, die jedoch ihrerseits mit dem Austauscher in Wechselwirkung treten und so seine katalytische Wirksamkeit beeinträchtigen.

Die Spaltung der Schwefelsäure-Ester durch anorganische Säuren verläuft in wesentlich kürzerer Zeit (Minuten) als die durch Ionenaustauscher (Stunden). Die eigenen Resultate liegen in diesem Falle in der gleichen Richtung wie die Ergebnisse von F. Helfferich (15) bei der Beobachtung der Hydrolyse rein organischer Ester durch Kunstharzaustauscher. Nach F. Helfferich (15) betragen dort die Halbwertszeiten Stunden, während G. G. Thomas und C. W. Davies (39) mitteilen, dass bei Anwendung äquivalenter H^+ -Ionen-Konzentrationen Ionenaustauscher-Katalysen schneller ablaufen.

Die Hydrolyse der Schwefelsäure-Ester kommt erst langsam in Gang, erfährt dann aber eine Beschleunigung, wobei die sich erhöhende Wasserstoffionen-Konzentration zunehmend in Erscheinung tritt. (Abschnitt II, D)

Der Einfluss der Wasserstoffionen-Konzentration ist deutlich. Der erste Schritt des Reaktionsgeschehens ist die Dissoziation der sauren Ester. Durch die in Freiheit gesetzten H^+ -Ionen wird die Eigenhydrolyse ausgelöst.

Hinsichtlich der pH-Werte erfolgt der Start der Reaktionen unter sehr ähnlichen Bedingungen, da an Ester-Gruppen äquimolare Lösungen niedermolekularer Schwefelsäure-Ester eine nahezu gleiche H^+ -Ionen-Konzentration aufweisen. Auch der Austauscher ändert die Startbedingungen nicht, da seine $-SO_3H$ -Gruppen nicht frei zu dissoziieren vermögen. pH-Verschiebungen im Verlauf der Reaktionen sind das Ergebnis von Eigenhydrolyse und katalytischer Spaltung.

Eine zusätzliche Spaltung in Anwesenheit des Austauschers kann keineswegs auf die minimalen Mengen Schwefelsäure, die aus dem Herstellungsprozess des Harzes oder aus Abbaureaktionen stammen, zurückzuführen sein. Wie zahlreiche Versuche lehren, reicht eine so geringe Säure-Menge nicht aus, beispielsweise eine im Falle des Heiss-Carrageenins festgestellte zusätzliche Spaltung von ca. 25% (gegenüber der Ester-Eigenhydrolyse) hervorzurufen.

Nachstehende Gleichungen veranschaulichen die Einzel-Reaktionen der hydrolytischen Spaltung von sauren Schwefelsäure-Estern:

1. Eigenhydrolyse der Ester:

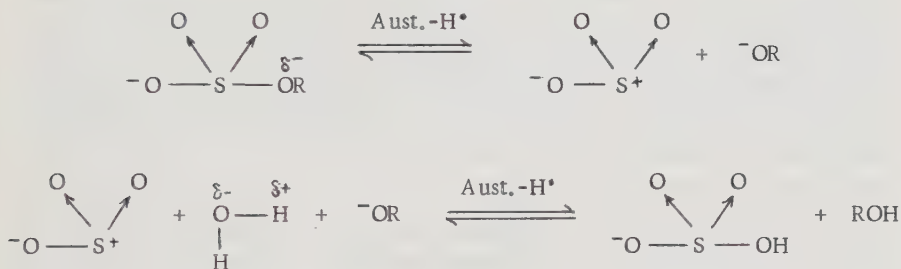


2. Durch Ionenaustauscher katalysierte Hydrolyse der Ester:

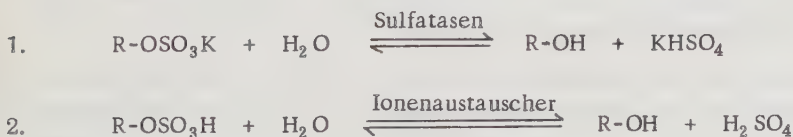


Während die Reaktion nach Gleichung 1 als sog. Eigenhydrolyse in Erscheinung tritt, ist der Ablauf der Reaktion nach Gleichung 2 als tatsächliche, durch den Ionenaustauscher verursachte Katalyse zu bezeichnen.

Unter Zugrundelegung der Annahme, dass die Beschleunigung der hydrolytischen Spaltung von Schwefelsäure-Estern durch Ionenaustauscher eine reine Säure-Katalyse darstellt, ergeben sich mehrere Möglichkeiten der Betrachtung der Reaktions-Mechanismen. Nach unserer Meinung ist folgender Ablauf der wahrscheinlichste:



Die Betrachtung der enzymatischen Spaltung von Schwefelsäure-Estern durch Sulfatasen (19) legt einen Vergleich mit den eigenen Untersuchungen mittels Ionenaustauschern nahe:



Eine gewisse Spezifität, die vielen Enzymen eigen ist, lässt sich auch den Ionenaustauschern insofern zuschreiben, als die untersuchten Schwefelsäure-Ester hinsichtlich ihrer chemischen Konstitution mit verschiedenen Geschwindigkeiten hydrolysiert werden. Auch bei den Carrageen-Estern ist diese Beobachtung zu machen. Es werden die zu einer höheren Eigenspaltung neigenden unverzweigten Ester des Kalt-Carrageenins in geringerem Masse zusätzlich katalytisch gespalten, als die verzweigten Ester des Carrageen-Heiss-Extraktes (Abschnitt II, B, 2).

Der mikroporöse Kationenaustauscher Amberlite IR-120 (H^+ -Form) ist eine feste, unlösliche, polyvalente Säure (22, 34), die nicht mehr in der Lage ist, in Wasser in Ionen zu zerfallen, jedoch in einer Art inneren Lösung dissoziiert (36). Die in der Literatur mehrfach beschriebenen Poren des Austauscher-Korns (3, 15), an deren inneren Oberflächen eine Ionisierung der zum Austausch befähigten $-SO_3H$ -Wirkgruppen, wenn auch nur mit "beschränkten Freiheitsgraden" stattfindet, werden als Hauptursache für die mannigfach beobachteten Katalyse-Erscheinungen verantwortlich gemacht (4, 16). Eine Betrachtung der sehr grossen inneren Oberflächen der Poren und der relativ kleinen äusseren des Austauscherkorns erhärtet die eigene und auch sonst viel vertretene Ansicht, dass das katalytische Geschehen vorwiegend in den Poren als den eigentlichen Reaktionsräumen abläuft.

Von der Grösse der Poren hängt zum Teil die Reaktionsfähigkeit der Austauscher ab. Es besteht offensichtlich ein Zusammenhang zwischen Porengrösse und der Grösse der an der Umsetzung beteiligten Substrat-Moleküle. G. G. Thomas und C. W. Davies (39), sowie F. Wolf (41) kamen zu dem Ergebnis, dass sich mit zunehmender Kettenlänge rein organischer Ester die Spaltungseffekte vergrössern. Diese Erscheinung soll auf die sich verstärkende Adsorption dieser Ester am Austauscher zurückzuführen sein. Demgegenüber geht aus Arbeiten von H. Deuel und Mitarbeitern (8) hervor, dass hochmolekulare Ester (z. B. Pektin) nicht oder nur gering gespalten werden.

Die etwas einseitige Betrachtungsweise und Überbewertung der Porenfunktion führte zu der Vorstellung, dass die Ionenaustauscher-Katalyse als homogene Katalyse zu betrachten sei (16). Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die meist kugelförmigen Austauscher-Körner, wie bereits erwähnt, an ihren äusseren Oberflächen ebenfalls mit katalytisch wirksamen $-SO_3H$ -Gruppen besetzt sind, deren H^+ -Ionen ebenfalls nicht frei dissoziieren können. Diese Kunstharaustauscher bilden mit den sie umgebenden Substrat-Lösungen Zweiphasensysteme mit ausgeprägten Grenzflächen, weshalb die Ionenaustauscher-Katalyse in dieser Sicht auch als heterogene Katalyse zu bezeichnen ist (1).

Es ist zwar möglich, den Einfluss der Poren durch Verwendung sehr grosser Substrat-Moleküle weitgehend auszuschalten (8), um so die Wirkung der Aussen- H^+ -Ionen allein zu studieren, doch gelingt es nicht, durch entsprechende Versuchsbedingungen die Aussenoberflächen derart zu blockieren, dass nur der Einfluss der Poren mit ihren an den inneren Oberflächen haftenden Wirkgruppen untersucht werden kann.

Die eigenen Untersuchungsergebnisse werden folgendermassen gedeutet: Die Spaltung der ersten Glieder der homologen Reihe niedermolekularer saurer Monoschwefelsäure-Ester, die infolge ihrer relativ geringen Molekülgrössen noch in die Poren des Austauschers einzudringen vermögen und die Spaltung hochmolekularer

Ester des Carrageens, bei denen eine Diffusion in den Austauscher wegen ihrer Grösse nicht mehr möglich ist, bestätigen, dass zumindest die vorliegende Ionenaustauscher-Katalyse keiner der beiden klassischen Formen der Katalyse - homogen und heterogen - allein zuzuzählen ist. Es handelt sich hier um ein Nebeneinander, bei dem beide Reaktionsarten auftreten. Bei niedermolekularen Estern scheint die sich vornehmlich in den Poren abspielende Hydrolyse als überwiegend in der homogenen Form abzulaufen, während bei hochmolekularen Estern die Reaktionen der heterogenen Form zuzuordnen sind.

Es ist bekannt, dass die Ionenaustauscher neben ihrer Fähigkeit, Ester in ihre Bestandteile zu zerlegen, auch dazu in der Lage sind, die Synthese von Ester zu katalysieren (15, 35). Offensichtlich gelten auch für die Ionenaustauscher-Katalysen die allgemeinen Prinzipien katalytischer Prozesse, auch die der Gleichgewichtseinstellung.

Übertragen auf die eigenen Versuche bedeutet das, dass die Gleichgewichtslage bei der Hydrolyse von Schwefelsäure-Estern nicht unbedingt durch die Anwesenheit des H⁺-Austauschers in verstärktem Umfang auf die Seite des freien Alkohols und der freien Säure verschoben sein muss, wie dies bei den Estern mit Kettenlängen von 1 bis 5 C-Atomen beobachtet werden konnte.

1. Spaltung der Ester C₁ bis C₅ in Anwesenheit des Austauschers:



2. Spaltung der Ester C₆ bis C₁₂ in Anwesenheit des Austauschers:



IV. Anordnung der Versuche

A. Herstellung und Reinheitsprüfung der nieder- und hochmolekularen Untersuchungs-Substanzen

Die präparative Darstellung der Natriumsalze der Monoschwefelsäure-Ester normaler aliphatischer Alkohole beruht auf der Umsetzung äquimolarer Mengen Fettalkohole und Chlorsulfonsäure und anschliessender Neutralisation der sauren Ester mit Natronlauge.

Da reine Produkte, frei von anorganischem Sulfat und anderen Verbindungen benötigt werden, muss ein entsprechendes Verfahren ausgearbeitet werden. Die Herstellung der Estersalze gliedert sich in folgende Arbeitsgänge:

1. Entwässerung der Alkohole durch Kochen mit Calciumoxyd,
2. Veresterung der Alkohole mit Chlorsulfonsäure,
3. Neutralisation der sauren Ester mit Natronlauge und
4. Reinigung der Estersalze mit Silberhydroxyd und Bariumcarbonat zum Zwecke der Entfernung von Restmengen Chlorid und Sulfat.

1. Die Entwässerung der Alkohole erfolgt durch 20ständiges Kochen der Alkohole mit Calciumoxyd am Rückfluss-Kühler. Anschliessend werden sie unter Feuchtigkeitsausschluss abdestilliert, wobei vom n-Heptyl-Alkohol ab im Vakuum gearbeitet werden muss.

2. Die Veresterung der Alkohole mit Chlorsulfonsäure wird in einem Dreihals-Rundkolben mit KPG-Rührer durchgeführt. Unter Eiskühlung lässt man durch einen der beiden Aussenschliffe aus einem Zulauftrichter Chlorsulfonsäure in den mit dem gleichen Volumen Chloroform vermischten Alkohol zutropfen. Das entstehende Salzsäuregas muss abgeleitet werden. Nach Beendigung der Reaktion wird noch 30 Minuten ohne Kühlung weitergerührt und anschliessend das Chloroform bei einer 45°C nicht übersteigenden Temperatur im Vakuum abdestilliert.

3. Die Neutralisation der sauren, zur Eigenhydrolyse neigenden, hochkonzentrierten Monoschwefelsäure-Ester erfolgt - wiederum unter Eiskühlung - in der unter "2." beschriebenen apparativen Anordnung. Unter starkem Rühren lässt man langsam 30 proz. Natronlauge bis zum Umschlagpunkt des Phenolphthaleins zutropfen. Bei 45°C wird im Vakuum das Wasser abdestilliert. Ein Schäumen der Flüssigkeiten kann durch Zusatz einiger Tropfen Antischaummittel (Hersteller: Wacker-Chemie G.m.b.H., München) vermieden werden. Die höheren Ester - vom n-Heptyl-Ester an - lassen sich wegen zu starker Schaumbildung auf diese Weise nicht entwässern. Sie können jedoch in offenen Schalen bei Temperaturen bis 45°C von der Hauptmenge des Wassers befreit werden.

Nach Trocknung bei 45°C im Vakuum-Trockenschrank erfolgt eine Extraktion mit 96proz. Alkohol. Die in siedendem Alkohol löslichen Ester-Salze fallen beim Abkühlen aus diesem aus. Ein Zusatz von Isopropanol begünstigt besonders die Abscheidung der niedermolekularen Schwefelsäure-Ester.

4. Die so erhaltenen Rohester weisen einen Gehalt an Natriumsulfat und Natriumchlorid auf. Zu ihrer Entfernung werden die Ester-Salze in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer Aufschlämmung von Bariumcarbonat und frisch gefälltem Silberhydroxyd 3 Stunden geschüttelt. Der Trockenrückstand des Filtrats wird nochmals mit 96proz. siedendem Alkohol extrahiert. Die reinen Ester-Salze scheiden sich beim Abkühlen aus.

Reinheitsprüfung der niedermolekularen Ester-Salze

1. Qualitative Untersuchungen:

- a. Silbernitrat-Probe auf Cl⁻-Ionen: negativ
- b. Bariumchlorid-Probe auf SO₄²⁻-Ionen: negativ

2. Quantitative Untersuchungen:

Tabelle 8

Anzahl der C-Atome	Chemische Formel	Mol.-Gew.	SO ₄ ²⁻ -Geh. berechnet %	SO ₄ ²⁻ -Geh. gefunden %	Differenz %
1	CH ₃ -OSO ₃ Na	134,092	71,68	72,12	+ 0,44
2	C ₂ H ₅ -OSO ₃ Na	148,119	64,86	64,97	+ 0,11
3	C ₃ H ₇ -OSO ₃ Na	162,146	59,24	59,87	+ 0,63
4	C ₄ H ₉ -OSO ₃ Na	176,173	54,53	54,40	- 0,13
5	C ₅ H ₁₁ -OSO ₃ Na	190,200	50,51	51,27	+ 0,76
6	C ₆ H ₁₃ -OSO ₃ Na	204,227	47,04	47,39	+ 0,35
7	C ₇ H ₁₅ -OSO ₃ Na	218,254	44,02	44,29	+ 0,27
8	C ₈ H ₁₇ -OSO ₃ Na	232,281	41,36	41,80	+ 0,44
9	C ₉ H ₁₉ -OSO ₃ Na	246,308	39,00	39,57	+ 0,57
10	C ₁₀ H ₂₁ -OSO ₃ Na	260,335	36,90	37,21	+ 0,31
12	C ₁₂ H ₂₅ -OSO ₃ Na	288,389	33,31	33,28	+ 0,05

Reinheitsprüfung des Polygalakturonsäure-Polyschwefelsäure-Estersalzes
(Thrombo-Stop)

1. Qualitative Untersuchungen:

- a. Silbernitrat-Probe auf Cl' -Ionen: negativ
- b. Bariumchlorid-Probe auf SO_4'' -Ionen: negativ

2. Quantitative Untersuchungen:

Gef.: C 17,95%, H 4,09%, S 15,92% entspr. SO_4'' 46,50%

Herstellung und Reinheitsprüfung von Polysaccharid-Polyschwefelsäure-
Estersalzen aus Carrageen

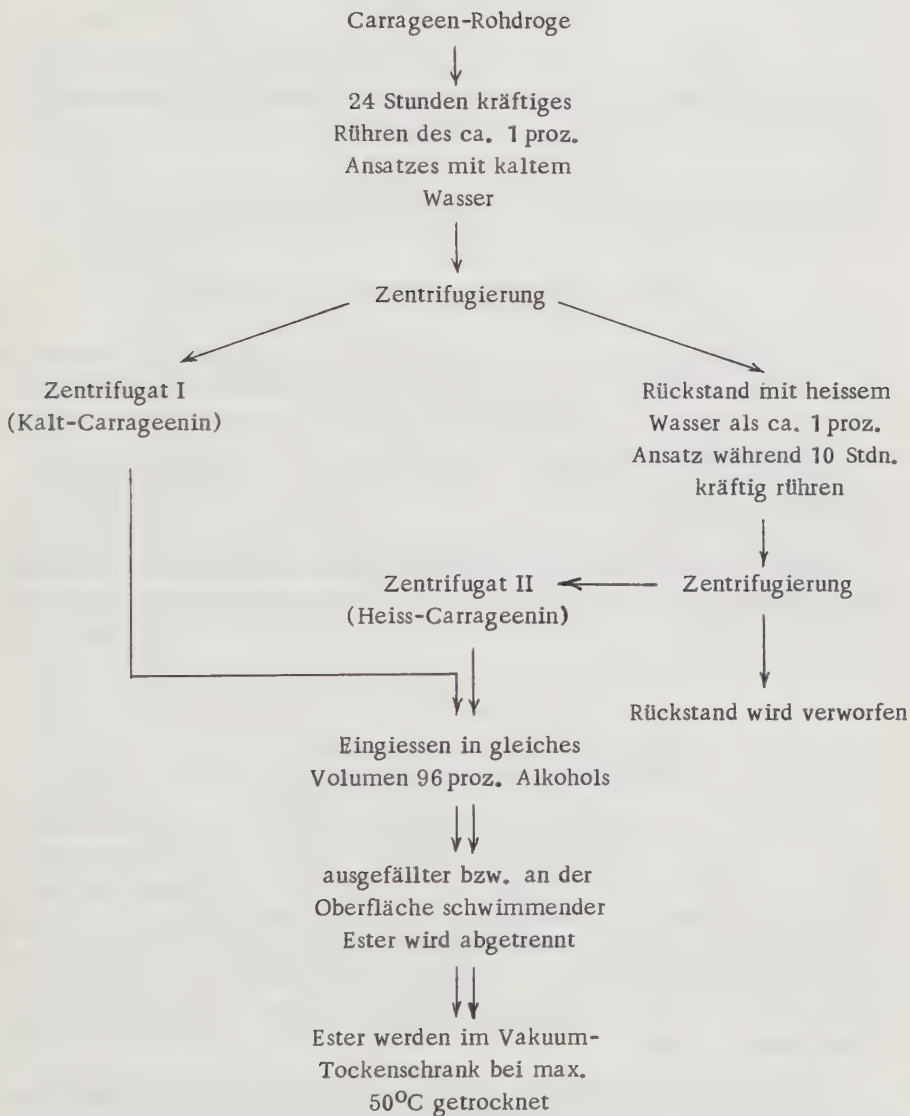
Die Darstellung der aus der Droge Carrageen (Chondrus crispus und Gigartina mamillosa) stammenden und als Kalt- und Heiss-Carrageenine bezeichneten Estersalze erfolgt durch fraktionierte Extraktion und Fällung mittels Alkohol. Die einzelnen Arbeitsvorgänge der präparativen Gewinnung derartiger Ester sind aus folgendem Schema ersichtlich und lehnen sich an die von K. -Chr. Beringer (2) entwickelte Methode an.

1. Qualitative Untersuchungen:

- a. Silbernitrat-Probe auf Cl' -Ionen: negativ
- b. Bariumchlorid-Probe auf SO_4'' -Ionen: negativ

2. Quantitative Untersuchungen:

	Rohdroge	Kalt- Carrageenin	Heiss- Carrageenin
Gef. SO_4''	21,49%	28,48%	23,37%



B. Herstellung der Lösungen der Estersäuren aus den Estersalzen durch Ionenaustausch

Die Darstellung der wässrigen Lösungen saurer Schwefelsäure-Ester erfolgt durch Ionenaustausch mittels des mit H^+ -Ionen beladenen Kationenaustauschers Amberlite IR-120 bei 20°C nach dem Säulen-Verfahren aus den Estersalz-Lösungen.

C. Anordnung der Versuche nach der "batch"-Methode

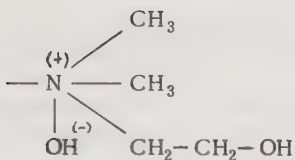
Für die Durchführung der Ester-Spaltungen bei unterschiedlichen Temperaturen eignet sich die sog. "batch"-Methode (24). Bei den Versuchen im Bereich von 20 bis 90°C wird ein Ultra-Thermostat (Hersteller: Gebr. Haake, Berlin), für die bei 100°C ein eigens für diesen Zweck entwickeltes Rührwerk (Hersteller: F. Steinmetz, München) verwendet, das die gleichzeitige Inbetriebnahme von 10 Rührern ermöglicht.

Für beide Versuchs-Anordnungen dienen als Reaktions-Gefäße Normal-Schliffkolben zu 250 ml Inhalt mit Rückflusskühlern. Die Umwälzung der Kolbeninhalte erfolgt mit Glasrührern, die durch die Kühler in die Kolben geführt werden.

D. Beschreibung und Vorbehandlung der Austauscher

Der stark saure Kationenaustauscher Amberlite IR-120 (H^+ -Form) (Hersteller: Röhm u. Haas Comp., Philadelphia, USA) ist ein kernsulfoniertes Polystyrol-Harz mit zum Ionenaustausch befähigten $-SO_3H$ -Gruppen. Der in der Na-Form zu beziehende Austauscher wird mit Salzsäure (10%) behandelt und anschliessend mit destilliertem Wasser bis zur Chlorid-Freiheit ausgewaschen. Für den vorliegenden Verwendungszweck müssen Verunreinigungen im Harz, die dem Herstellungsprozess entstammen, durch zehnstündiges Kochen des Austauschers weitgehend entfernt werden.

Der stark basische Anionenaustauscher Dowex 2 (OH^- -Form) (Hersteller: Dow Chemical Comp., Midland, Michigan, USA) stellt ein Polystyrolharz dar, dessen Wirkgruppen kernständige Stickstoffatome mit je zwei Methyl-Gruppen und einer Oxyäthyl-Gruppe sind:



Das in der Cl'-Form vorliegende Harz wird mit Natronlauge (10%) versetzt und mit destilliertem Wasser von 50°C gewaschen, bis darin Chlorid-Ionen nicht mehr nachweisbar sind.

E. Nephelometrische und massanalytische Bestimmung des abgespaltenen Sulfats

Die nach Abbruch der Versuche auf 20°C abgekühlten Reaktionsgemische werden zur Abtrennung des Austauschers und der in Freiheit gesetzten Alkohole durch Hartfilter in 150 ml-Messkolben filtriert. Nach Zusatz von 1 ml 1n-HCl und 2 ml 2n-BaCl₂-Lösung wird gut durchgemischt und aufgefüllt. Die Messkolben werden innerhalb 30 Minuten jeweils in Zeitabständen von 5 Minuten durchgeschüttelt.

Die nephelometrische Messung erfolgt unter Verwendung von 100 ml-Küvetten in einem Lange-Kolorimeter (Hersteller: Dr. B. Lange, Berlin) mit beigeschaltetem Multiflex-Galvanometer (Hersteller: Dr. B. Lange, Berlin). Die nephelometrische Sulfat-Bestimmung erfüllt die Bedingungen des Lambert-Beerschen Gesetzes, was sich aus der aufgestellten Eichkurve ergibt.

Die Konzentration an Sulfat darf nicht höher sein, als einer 0.01 molaren Lösung entsprechend.

Die nephelometrische Methode eignet sich nicht zur Erfassung freien Sulfats neben Polygalakturonsäure-Polyschwefelsäure-Estern, da deren freie Carboxyl-Gruppen ebenfalls unlösliche Barium-Salze bilden und somit eine zusätzliche Trübung hervorrufen.

In derartigen Fällen wird das Sulfat durch eine Ionenaustausch-Reaktion mittels eines Anionenaustauschers in der Cl'-Form durch die äquivalente Menge Chlorid ersetzt. Letzteres kann massanalytisch bestimmt werden.

F. Messung der Wasserstoffionen-Konzentration

Die Ermittlung der im Verlaufe der Esterspaltungen sich ändernden Wasserstoffionen-Konzentrationen erfolgt mit einem Röhrenvoltmeter (Hersteller: L. Pusl, München) für Batterie-Betrieb unter Verwendung einer Doppelstab-Glaselektrode. Für Messungen unterhalb pH 2 wird ein 704 mV-Normal-Element (Hersteller: L. Pusl, München) vor die Glaselektrode geschaltet.

V. Literatur-Zusammenstellung

- (1) Austerweil G.-V.
"L'échange d'ions et les échangeurs"
Gauthiers-Villars, Paris, 1955
- (2) Beringer K.-Ch.
"Beitrag zur Kenntnis der Inhaltsstoffe und Zubereitungen des Carrageens"
Dissertation Naturw. Fak. Universität München, 26. 2. 1958.
- (3) Blasius E.
"Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie unter besonderer Berücksichtigung der Ionenaustauscher."
F.Enke Verlag, Stuttgart, 1958
- (4) Brunisholz G.
"Les échangeurs d'ions en chimie analytique et préparative."
Schweizerischer Chemiker-Verband, Zürich, 1955
- (5) Büchi J.
"Ionenaustauscher in Pharmazie und Medizin."
Arzneimittel-Forschung 1, 247, (1951)
- (6) Calmon C. and Kressman T.R.E.
"Ion Exchangers in Organic and Biochemistry."
Interscience Publishers, New York, 1957
- (7) Deuel H., Solms J. und Anyas-Weisz L.
"Über das Verhalten löslicher Polyelektrolyte gegenüber Ionenaustauschern."
Helv. Chim. Acta 33, 2171, (1950)
- (8) Deuel H., Solms J., Anyas-Weisz L. und Huber G.
"Über selektive Reaktionen an Ionenaustauschern."
Helv. Chim. Acta 34, 1849, (1951)
- (9) Dickel G. und Titzmann K.
"Ionenaustauscher als Hilfsmittel im Laboratorium."
Angew. Chemie 63, 450, (1951)
- (10) Griessbach R.
"Austauschadsorption in Theorie und Praxis."
Akademie Verlag, Berlin, 1957
- (11) Griessbach R.
"Selektive Wirkungen durch Ionenaustauscher."
Angew. Chemie 66, 17, (1954)

- (12) Griessbach R. und Naumann G.
"Ionenaustauscher und Katalyse."
Chemische Technik 5, 187, (1953)
- (13) Griessbach R.
"Entwicklung und Probleme der Austauschadsorbentien."
Z. f. Elektrochemie 57, 147, (1953)
- (14) Haagen K.
"Ionenaustausch an Carboxyl- und Sulfogruppen enthaltenden Kunstharzaustauschern."
Z. f. Elektrochemie 57, 178, (1953)
- (15) Helfferich R.
"Katalyse durch Ionenaustauscher."
Angew. Chemie 66, 241, (1954)
- (16) Helfferich F.
"A quantitative approach to ion exchange catalysis."
J. Amer. Chem. Soc. 76, 5567, (1954)
- (17) Helfferich F.
"Aktuelle Fragen beim Ionenaustausch."
Angew. Chemie 67, 13, (1955)
- (18) Helfferich F.
"Ionenaustauscher als Katalysatoren."
Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 8, Urban u. Schwarzenberg, München-Berlin, 1957
- (19) Hofmann-Ostenhof O.
"Enzymologie."
Springer-Verlag, Wien, 1954
- (20) Honda M.
"Ionenaustauscher." (Text in japanischer Sprache)
Verlag Nankodo A.G., Tokyo, 3. Auflage, 1957
- (21) Houben J. und Weyl T.
"Methoden der organischen Chemie." Band 4/2
G. Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Auflage, 1955
- (22) Jenckel E.
"Über einen für Schwermetalle selektiven Ionenaustauscher."
Westdeutscher Verlag, Köln-Opladen, 1955

- (23) Komarewsky V. I., Riesz C. H. and Morritz F. L.
"Catalysis by Ion Exchangers."
Technique of Organic Chemistry Vol. II
Interscience Publishers Inc., New York, 1956
- (24) Kunin R. and Myers R. J.
"Ion Exchange Resins."
J. Wiley u. Sons Inc., New York, 1950
- (25) Kunin R.
"Ion Exchange Resins."
J. Wiley u. Sons Inc., New York, 1958
- (26) Meier E.
"Ionenaustauscher als Katalysatoren."
Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 8,
Urban u. Schwarzenberg, München-Berlin, 3. Auflage, 1957
- (27) Nachod F. C.
"Ion Exchange."
Academic Press Inc., Publishers, New York, 1949
- (28) Nachod F. C. and Schubert J.
"Ion Exchange Technology."
Academic Press Inc., Publishers, New York, 1956
- (29) Naumann G.
"Ionenaustauscher als Hilfsmittel für die chemische Industrie."
Angew. Chemie 70, 411, (1958)
- (30) Naumann G.
"Katalyse durch Ionenaustauscher."
Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 1/1
G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1958
- (31) Neukirch E.
"Grundlagen und Anwendung des Ionenaustausches."
Fachlit. -Ermittl. - und Berichtsdienst, Garmisch-Partenkirchen, 1950
- (32) Osborn G. H.
"Synthetic Ion-Exchangers."
Chapmann u. Hall Ltd., London, 1955
- (33) Rohrschneider L.
"Die Katalyse der Rohrzuckerinversion durch Ionenaustauscher und lösliche Polystyrolsulfonsäure."
Dissertation Naturw. Fak. Universität München, 5.12.1957

- (34) Runge F.
"Basenaustauscher als Katalysatoren in der organischen Chemie."
Angew. Chemie 62, 451, (1950)
- (35) Saletan D. I. and White R. R.
"Cation-exchange resin as a catalyst in the synthesis of ethyl acetate."
Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 48, 59, (1952)
- (36) Samuelson O.
"Ion Exchangers in Analytical Chemistry."
Almqvist u. Wiksell, Stockholm, 1952
- (37) Schirm M.
"Der Einfluss der makromolekularen Chemie auf die moderne Arzneimittel-Synthese."
Arch. d. Pharmazie 289/61, 54, (1955)
- (38) Taubmann G. und Winkler G.
"Über eine hochwirksame antithrombotische Substanz von Heparincharakter."
Klin. Wochenschrift 29, 296, (1951)
- (39) Thomas G. G. and Davies C. W.
"Use of Amberlite IR-100 as a catalyst for the methyl- and ethyl-acetate hydrolysis and n-butyl- and benzyl-acetate hydrolysis."
Nature 159, 372, (1947)
- (40) Wegner H. und Osthege A.
"Die Saftreinigung von Stärke-Hydrolysaten mit Kunstharz-Austauschern."
Die Stärke 6, 44, (1954)
- (41) Wolf F.
"Ionenaustauscher als Hilfsmittel für die chemische Industrie."
Angew. Chemie 70, 412, (1958)

Lebenslauf

Am 23. März 1925 wurde ich in Kempten (Allgäu) als Sohn des Kaufmanns Bruno Kohn und dessen Ehefrau Katharina, geb. Fink, geboren.

Am gleichen Ort besuchte ich von 1931 bis 1936 die Volksschule und daran anschliessend bis 1942 die Oberrealschule. Aus staatspolitischen Gründen von dieser Schule entfernt, arbeitete ich von 1942 bis 1944 in den chemisch-technischen Laboratorien des Papierverarbeitungswerks Heinrich Nikolaus G. m. b. H., Kempten. Dieser Tätigkeit wurde 1944 infolge Verhaftung durch die Geheime Staatspolizei ein Ende gesetzt.

1945/46 war ich bei der US-Militärregierung beschäftigt und legte im Januar 1947 nach einem halbjährigen Vorbereitungskurs die Reifeprüfung ab. Nach kurzer praktischer Tätigkeit in der Milchwirtschaftlichen Untersuchungs- und Versuchs-Anstalt in Kempten begann ich im Sommer-Semester 1947 mit dem Studium der Chemie und Lebensmittelchemie an der Universität Tübingen (Neckar) und legte dort 1952 die Vorprüfung für Lebensmittelchemiker ab.

Nach Abschluss des Studiums der Lebensmittelchemie an der Universität und Technischen Hochschule in München bestand ich im Dezember 1954 die Staatsprüfung für Lebensmittelchemiker.

Im Anschluss daran beschäftigte ich mich mit der vorliegenden Dissertations-Arbeit am Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München. Zur selben Zeit war ich erst als wissenschaftliche Hilfskraft und ab 1955 als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am gleichen Institut tätig.

Seit Januar 1959 arbeite ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Deutschen Forschungs-Anstalt für Lebensmittelchemie in München.

